

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-027094

(43)Date of publication of application : 25.01.2000

(51)Int.Cl. D21H 19/44

(21)Application number : 10-232253 (71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 04.08.1998 (72)Inventor : IZAWA YUTAKA
AOKI MITSURU
KASAI JUNJI

(30)Priority

Priority number : 10140483 Priority date : 07.05.1998 Priority country : JP

(54) MULTILAYER COATED PAPER FOR WEB ROTARY OFFSET PRESS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a multilayer coated paper for web rotary offset press that has excellent balance between dry strength, white paper gloss, multicolor printing gloss and blistering resistance.

SOLUTION: In a at least 2 coating layers-having multilayer coated paper for web rotary offset press, a coating layer including hemispheric particles formed from a coating composition that comprises 100 pts.wt. of a pigment, 40 pts.wt. of a binder and 0.3-10 pts.wt. of hollow or hemispheric polymer particles, or their precursor particles.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.12.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 09.01.2007

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(citation 1)

Japanese Patent Laid-Open Publication No. 2000-27,094

Publication Date: January 25, 2000

Application No. H10-232,253 filed August 4, 1998

Inventor: Hiroshi IZAWA et al.

Applicant: Nihon Zeon K.K.

Title of the invention: Multilayer Coated Paper for Offset Printing Press

(Claim 1)

A multilayer coated paper sheet for offset printing press comprising at least two coated layers each including a pigment and an adhesive as main components, characterized in that a top coated layer includes hollow particles or cup-shaped polymer particles.

(paragraphs 0005, 0032, 0039, 0063, 0073-0078)

[0005] Accordingly, the object of the present invention is to provide a multilayer coated paper sheet for offset printing press having a good resistance to blistering, as well as excellent surface strength, white paper glossiness, and print glossiness.

[0032] The mechanism by which a resistance to blistering is improved by providing a coated layer including hollow particles as a top layer is not clear. It is speculated, however, that the hollow particles deform during a print drying process to form air-permeating holes, and this increases water-vapor permeability.

[0039] In a coating composition for the top layer, an adhesive is used usually 5 to 30 parts by weight, preferably 7 to 20 parts by weight in solid content with respect to 100 parts by weight of pigment. Further, the amount of use of the hollow particles or cup-shaped polymer particles or their precursor particles is 0.3 to 60 parts by weight, preferably 1 to 30 parts by weight. In the case of precursor particles, the amount of use is calculated by excluding the weight of an aqueous medium contained therein. If the amount of use is below the lower limit, the effect of improving a blistering resistance is small. If the amount exceeds the above upper limit, it would be necessary to lower the concentration of a coating liquid for workability, and this may increase a remaining moisture content depending on the condition for drying after coating, which may in turn degrade the blistering resistance.

[0063] In the following examples, the hollow particles (A) are poly(styrene/(meth)acrylate)-based copolymer particles having a particle size of 1 μm and a void ratio of 55 %. The hollow particles (B) are poly(styrene/(meth)acrylate)-based copolymer particles having a particle size of 1 μm and a void ratio of 5 %.

[0073] (Under layer coating composition) 20 parts of secondary kaolin (Ultracoat of Engelhard), 80 parts of wet heavy calcium carbonate (Carbital 60 of ECCI), 0.05 parts of

polyacrylic dispersant (Aron T-40 of Toa Gosei Kagaku), 7 parts of phosphate starch (MS-4600 of Nihon Shokuhin Kako), 7 parts of carboxylated styrene-butadiene copolymer latex (gel content: 40 wt%, Nipol LX 407G of Nihon Zeon), and 0.1 parts of sodium hydroxide were mixed and stirred to obtain an under layer coating composition (A) having a solid content of 58 %.

[0074] The carboxylated styrene-butadiene copolymer latex was changed to the one having a gel content of 65 %. Otherwise, the same process was performed to obtain an under layer coating composition (B) having a solid content of 58 %.

[0075] 3 parts of hollow particles (A) were used. Otherwise, the same process for the composition (A) was performed to obtain an under layer coating composition (C) having a solid content of 58 %.

[0076] (Top layer coating composition) 50 parts of primary kaolin (Ultrawhite 90 of Engelhard), 20 parts of secondary kaolin (Ultracoat of Engelhard), 30 parts of wet heavy calcium carbonate (Carbital 90 of ECCI), hollow particles of the types and amounts shown in Table 1, 4 parts of commercially available phosphate starch (MS-4600), 11 parts of carboxylated styrene-butadiene copolymer latex (gel content: 40 wt%, Nipol LX 407G of Nihon Zeon), 0.2 parts of sodium hydroxide, and 0.15 parts of polyacrylic dispersant (Aron T-40 of Toa Gosei Kagaku) were mixed and stirred to obtain top layer coating compositions (a)-(g) having a solid content of 60 %. However, (g) is a comparative example not containing hollow particles.

[0077] Cup-shaped polymer particles (C) and (D) were used instead of the hollow particles in the amounts shown in Table 2. Otherwise, the same process for the preparation of the composition (a) was performed to obtain top layer coating compositions (h)-(n) having a solid content of 58 %.

[0078] (Preparation of multicoated paper) The under layer coating compositions and the top layer coating compositions shown in Tables 1 and 2 were combined and, on a base paper sheet (absolute dry) having a grammage of 65 g/m^2 , the under layer coating composition was coated on both surfaces at a dry coating weight of 7 g/m^2 per side. After drying, the top layer coating composition was coated on both surfaces at a dry coating weight of 9 g/m^2 per side (i.e., the total coating weight is 16 g/m^2 per side), and dried to obtain a multicoated paper sheet. The resultant multicoated paper sheet was supercalendered at 70°C , process rate of 20 m/min and a line pressure of 100 kg/cm.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-27094

(P2000-27094A)

(43) 公開日 平成12年1月25日 (2000.1.25)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターム(参考)

D 2 1 H 19/44

D 2 1 H 1/28

Z 4 L 0 5 5

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平10-232253

(22) 出願日 平成10年8月4日 (1998.8.4)

(31) 優先権主張番号 特願平10-140483

(32) 優先日 平成10年5月7日 (1998.5.7)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 井澤 裕

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社川崎工場内

(72) 発明者 青木 満

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社川崎工場内

(72) 発明者 葛西 潤二

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社川崎工場内

Fターム(参考) 4L055 AG71 AG94 FA05 FA13 FA15

GA15

(54) 【発明の名称】 オフセット輪転印刷用多層塗工紙

(57) 【要約】

【課題】 ドライ強度、白紙光沢、重色印刷光沢及び耐ブリストー性のバランスに優れたオフセット輪転印刷用多層塗工紙を提供する。

【解決手段】 少なくとも2層以上の塗工層を有するオフセット輪転印刷用多層塗工紙において、トップ塗工層として、顔料100重量部、バインダー40重量部及び中空粒子又はお椀型重合体粒子もしくはその前駆体粒子0.3～10重量部を含有する塗工用組成物から形成されるお椀型重合体粒子を含有する塗工層を設ける。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 顔料及び接着剤を主成分とする塗工層を少なくとも2層以上有するオフセット輪転印刷用多層塗工紙であって、トップ塗工層が中空粒子又はお椀型重合体粒子を含有することを特徴とするオフセット輪転印刷用多層塗工紙。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、オフセット輪転印刷用多層塗工紙に関する。更に詳しくは、表面強度や白紙光沢、印刷光沢等の光学特性に優れ、更に、特にオフセット輪転印刷用途において優れた耐ブリスター性を有する多層塗工紙に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、オフセット輪転印刷技術の急速な発達に伴い、塗工紙に要求される性能も厳しくなっており、例えば、接着強度と耐ブリスター性の両特性を同時に満足する塗工紙が求められている。しかしながら、この両特性は、通常、トレードオフの関係にある。つまり、一方の特性を向上させると他方の特性が低下する。オフセット輪転印刷においては、印刷されたインキを瞬間的に乾燥させることが必要であり、乾燥は、高温・高速乾燥機中で行われる。従って、塗工紙中に含有される水分は瞬間的に水蒸気となるが、この水蒸気が瞬時に外部に放出されなければ、ブリスター現象が発生し、塗工紙としては価値のないものとなる。ブリスター現象を発生させないためには、塗工原紙の紙層強度を、水蒸気圧により破壊されないレベルに高める方法もあるが、通常は、塗工層の水蒸気透過性を高め、発生した水蒸気が紙層内から容易に排出されるようにして、紙層内に高い水蒸気圧が生じないようにする方法が採用されている。

【0003】 そのような塗工層を形成するために、これまで主として、塗工組成物中の接着剤成分、特に主接着剤として用いられる合成高分子ラテックスに特定のものをを用いることが数多く提案されている。これらの方法は、ラテックスとしてゲル含量の少ないものを使用するというものである。しかしながら、そのようなラテックスを使用すると、耐ブリスター性は改善されるものの、他方で塗工紙の表面強度が低下し、高速印刷においてバイリングやブランケット汚れの問題を引き起こすことがあるほか、印刷光沢のような印刷適性も劣る。

【0004】 また、特開平6-280194号公報には、原紙と接触する層として特定の中空粒子を含有する層を設ける方法が開示されている。しかし、本発明者らの検討によれば、この方法にはいくつかの改善すべき点がある。即ち、満足しうる耐ブリスター性改良効果を得るためには、多量の中空粒子の使用が必要である。この方法では下塗り層の塗液濃度が十分に上げられないため、ミストが発生する等の操業上の問題がある。また、より多くの水分を蒸発させる必要があるため、大きな乾

燥エネルギーを必要とし、工程上乾燥が十分に行われな
い場合には、塗工紙の水分率が上昇し、耐ブリスター性
が良好な塗工紙は得られない。また、下塗り層表面の平
滑性が上がりすぎるため、上塗り時の高速塗工適性が十
分でないという問題もあることが判明した。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の目的
は、耐ブリスター性に優れ、且つ、表面強度、白紙光沢
及び印刷光沢に優れたオフセット輪転印刷用多層塗工紙
を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記課題を
達成するために、鋭意研究を重ねた結果、中空粒子又は
お椀型重合体粒子を含む塗工組成物を用いてトップ塗工
層を形成すれば、耐ブリスター性を改良できることを見
出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0007】 かくして、本発明によれば、顔料及び接着
剤を主成分とする塗工層を少なくとも2層以上有するオ
フセット輪転印刷用多層塗工紙であって、トップ塗工層
が中空粒子又はお椀型重合体粒子を含有することを特徴
とするオフセット輪転印刷用多層塗工紙が提供される。

【0008】

【発明の実施の形態】 本発明の多層塗工紙は、2層以上
の塗工層を有するが、多層塗工紙の最表面層であるトッ
プ塗工層（以下、トップ層ということがある。）が中空
粒子又はお椀型重合体粒子を含有していることが必要で
ある。

【0009】 本発明に使用しうる中空粒子は、有機中空
粒子であれば特に限定されないが、耐ブリスター性改良
の点からは、熱可塑性樹脂を殻とするものが好ましい。
中空粒子としては、セラミックバルーンのような無機質
のものも知られているが、このような無機質の中空粒子
を、本発明の効果が損なわれない範囲において、有機中
空粒子に併用することも可能である。

【0010】 熱可塑性樹脂を殻とする中空粒子として
は、ポリスチレン、ポリ- α -メチルスチレン、ポリ- β -
メチルスチレン等のスチレン系樹脂やポリメタクリ
ル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリ
ル酸イソプロピル、ポリメタクリル酸イソブチル、ポリ
アクリロニトリル、ポリメタクリロニトリル等のアクリ
ル系樹脂のほか、ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロ
エチレン、ポリビニルアルコール、ポリ- α -ビニルベン
ジルアルコール、ポリ-m-ビニルベンジルアルコー
ル、ポリ-p-ビニルベンジルアルコール、ポリビニル
ホルマール、ポリビニルアセタール、ポリビニルプロピ
オナール、ポリビニルブチラール、ポリビニルイソブチ
ラール、ポリビニルターシャリーブチルエーテル、ポリ
ビニルピロリドン、ポリビニルカルバゾール、酢酸セル
ロース、三酢酸セルロース、ポリカーボネート等の各種
のものを例示することができる。また、上記各重合体に

使用する単量体を様々に組み合わせて得られる共重合体等を殻とするものを使用することができる。また、これらの樹脂が多層構造を形成している中空粒子であってもよい。これらの熱可塑性樹脂を殻とする中空粒子は、その製造方法により限定されない。

【0011】これらの中空粒子の中でも、ポリスチレン系重合体／ポリ（メタ）アクリル酸エステル系重合体が多層構造を形成している中空重合体粒子が、高い空隙率を得られるので好ましい。

【0012】本発明に好適に用いることのできる中空重合体粒子は、酸性基含有単量体及びこれと共重合可能な単量体を用いて、例えば、特開昭64-1704号公報、特開平5-279409号公報、特開平6-248012号公報、特開平10-110018号公報等に記載されている方法に従って製造することができる。

【0013】本発明に用いる中空粒子の空隙率（全粒子体積に対する内部の空隙部容積の比率）は、特に限定されないが、10%以上であることが好ましい。更に好ましくは、30%以上である。空隙率が低すぎると光沢や耐ブリストア性改良効果が不十分となる。空隙率が高いほど、上記改良効果が大きくなると考えられるが、実際上は、空隙率が90%以上の中空粒子の製造は困難である。

【0014】中空粒子の大きさも、また、特に限定されないが、粒子外径が0.1 μ m以上であることが好ましく、0.4 μ m以上のものが更に好ましい。粒子外径が0.1 μ m以下のものは耐ブリストア性改良効果が小さいほか、塗工紙の表面光沢向上の効果も小さくなる。

【0015】本発明に使用し得るお椀型重合体粒子は、以下のような形状を有する。即ち、本発明でいうお椀型重合体粒子は、恰も、芯部にボイド（中空部）を有するほぼ真球状の中空重合体粒子の一部を平面で裁断して得られるようなお椀型の形状を有して、その裁断面に垂直で元の球状中空重合体粒子の中心を通る断面は、図1に示すように、二重円の一部分を直線mで切り取った形状をなしている。図1に示す断面において、外側の円弧上の任意の点から上記直線mへの垂線の長さHの最大値Hmaxは、上記二重円の外側の円pの半径D/2と等しいか、又はより大きい。換言すれば、お椀型重合体粒子の外径は、ほぼ、元の球状中空重合体粒子の半分（半球）よりは大きく、半球と球状粒子との中間的形状をしている。即ち、お椀型重合体粒子の外径Dと高さHmaxとの比は1より大きく、2と等しいか又は2より小さい。

【0016】お椀型重合体粒子の肉厚部は、お椀の開口縁の近辺では、内方に向かって若干膨大となっている。また、お椀型重合体粒子の肉厚部は、その内部に元の中空重合体粒子の芯部のボイドに由来する扁平状に潰れたボイド（中空部）を有していてもよく、又は中空部のない密実なものであってもよい。

【0017】本発明においては、平均最大直径、即ち最大外径（お椀型重合体粒子の外面の任意の2点間の距離のうち最大のものをいう。）の平均が0.3~5 μ m、好ましくは0.5~3 μ mのお椀型重合体粒子を使用する。平均最大直径が0.3 μ m未満の場合には、塗工紙の白紙光沢、白濁度、不透明度、印刷光沢及び剛度が劣る。また、5 μ mを超えるお椀型重合体粒子は、これを安定に得ることができない。

【0018】また、お椀型重合体粒子の平均最大直径に対する開口部の平均直径（肉厚部を含む外径）の比率は、通常、25~100%、好ましくは60~100%である。また、お椀型重合体粒子の平均厚み（平均肉厚）は、平均最大直径の1~90%、好ましくは2~50%、更に好ましくは3~20%である。ここで、粒子の平均厚みとは、粒子の厚みの平均をいう。また、粒子の厚みとは、図1に示す断面において、お椀型重合体粒子の仮想中心、つまり、当該お椀型重合体粒子の前駆体粒子の中心を一端とする半直線とお椀型重合体粒子との2つの交点によって形成される線分の距離をいう。但し、お椀型重合体粒子の仮想中心がお椀型重合体粒子の肉厚部の内部にある場合（仮想中心がお椀型重合体粒子の密実な部分にある場合及びボイド部分にある場合のいずれをも含む）は、粒子の厚みとは、仮想中心を通る直線がお椀型重合体粒子の外部表面との2つの交点によって切り取られる線分の距離をいう。

【0019】上記の特徴を有するお椀型重合体粒子は、新規な形状を有する重合体粒子であり、本出願人が、特願平9-39834号で提案したものである。このお椀型重合体粒子は、例えば、下記のようにして、酸性基を含有する多層構造重合体を塩基処理し、次いで所望により酸処理した後、乾燥することによって得ることができる。なお、お椀型重合体粒子の製造に当たっては、通常、乳化重合法が採用される。

【0020】また、お椀型重合体粒子の製造において用いられる単量体は、以下のものである。酸性基含有単量体とは酸性を示す官能基を有する単量体であって、その具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、ケイ皮酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸等のエチレン性不飽和カルボン酸やイタコン酸モノエチル、フマル酸モノブチル、マレイン酸モノブチル等の不飽和多価カルボン酸の部分エステル等のカルボキシル基含有単量体及びスチレンスルホン酸等のスルホン酸基含有単量体等を挙げることができる。これらの酸性基含有単量体は、それぞれ単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。酸性基含有単量体の中でも一価カルボン酸及び二価カルボン酸のモノエステルが好ましく用いられる。これらの中でもメタクリル酸が最も好ましい。

【0021】また、酸性基含有単量体と共重合可能な単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン等の芳香族ビニル単量体；メチ

ル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル；(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド及びその誘導体；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン単量体；酢酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル；塩化ビニル等のハロゲン化ビニル；塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデン；ビニルピリジン等を挙げることができる。これらの単量体は、それぞれ単独で、又は2種以上を組み合わせて使用することができる。これらの単量体の中でも、(メタ)アクリル酸エステルや芳香族ビニル単量体が好ましく、芳香族ビニル単量体の中では、スチレンが好ましい。

【0022】更に、例えば、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、アリル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート等の架橋性単量体を必要に応じて使用することができる。

【0023】核重合体の形成

核重合体は、酸性基含有単量体30～65重量%、好ましくは30～55重量%及びこれと共重合可能な単量体70～35重量%、好ましくは70～45重量%との単量体混合物を共重合して得られる。また、核重合体の形成は、シード重合体の存在下に行うことが好ましく、これにより生成する核重合体の粒子径を制御することが容易となる。重合転化率は、通常、90重量%以上、好ましくは97重量%以上である。

【0024】芯重合体の形成

芯重合体は、核重合体の存在下に、酸性基含有単量体10～35重量%、好ましくは15～35重量%及びこれと共重合可能な単量体90～65重量%、好ましくは85～65重量%との単量体混合物を共重合して得られる。必要により、少量の架橋性単量体を使用することができる。但し、ここで、芯重合体粒子中の酸性基含有単量体の含有比率は、核重合体粒子中の酸性基含有単量体の含有比率と等しいか又はより小さいとする。核重合体と芯重合体との重量比率は、芯重合体100重量部に対して、核重合体が1～25重量部、好ましくは3～20重量部となるように、芯重合体形成用単量体を使用する。芯まで形成した重合体粒子の粒径は、好ましくは150～550nm、更に好ましくは200～400nmである。

【0025】中間層重合体の形成

中間層重合体は、芯層まで形成された重合体粒子の存在下に、酸性基含有単量体1～12重量%、好ましくは2～10重量%、更に好ましくは3～9重量%及びこれと共重合可能な単量体99～88重量%、好ましくは98～90重量%、更に好ましくは97～91重量%の単量

体混合物を共重合して得られる。芯層重合体と中間層重合体との重量比率は、通常、5/95～60/40、好ましくは10/90～50/50である。また、芯層まで形成した重合体と中間層まで形成した重合体との重量比率(芯層までの重合体/中間層までの重合体)は、通常、0.05以上、好ましくは0.1以上、更に好ましくは0.17以上である。中間層まで形成した重合体粒子の粒径は、好ましくは300～900nm、更に好ましくは350～800nmである。

10 【0026】外層重合体の形成

核/芯/中間層よりなる重合体粒子の外周に、これを實質的に包み込む外層重合体を形成する。外層重合体は、中間層まで形成された重合体粒子の存在下に、芳香族ビニル単量体99.5重量%以上と酸性基含有単量体0.5重量%以下とからなる単量体、好ましくは芳香族ビニル単量体を単独で、重合することによって形成される。中間層まで形成した重合体と外層まで形成した重合体との重量比率(中間層までの重合体/外層までの重合体)は、0.4以上、0.6以下であることが好ましい。芯層まで形成した重合体粒子と外層まで形成した重合体粒子との重量比率(芯層までの重合体/外層までの重合体)は、通常、0.02以上、好ましくは0.04以上、更に好ましくは0.07以上である。

20 【0027】塩基処理

核重合体、芯重合体、中間層重合体及び外層重合体からなる少なくとも4層構造を有する重合体粒子を含有するラテックス等の水性分散液に、塩基を添加して水性分散液のpHを7以上とすることによって、重合体粒子中に少なくとも一つのボイド(中空部)が形成される(但し、ボイドは水性分散液を形成する水性媒体で充填されている)。使用される塩基の具体例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属の水酸化物；水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属の水酸化物；炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム等のアルカリ金属の(重)炭酸塩；炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウム等の(重)炭酸アンモニウム塩；等を挙げることができる。これらの中でも、アルカリ金属の水酸化物が好ましい。使用する塩基の量は、前記重合体粒子中の酸性基の少なくとも一部を中和して、重合体粒子を含有する水性分散液のpHを7以上とする量である。塩基を水性分散液に添加して重合体粒子内部の酸性基を中和するためには、塩基が重合体粒子内部に拡散する時間が必要であり、従って、塩基を添加した後、時間をかけて攪拌を十分に行うことが望ましい。塩基処理における処理温度は、重合体粒子を十分に軟化させる温度以上が好ましい。塩基添加後の処理時間は、通常、15～120分程度である。塩基の添加により水性分散液の安定性が低下することがあるが、これを防ぐために、塩基を添加する前に、アニオン界面活性剤や非イオン界面活性剤を単独で又は併用して添加

してもよい。塩基処理工程においては、特開平3-26724号公報に教示されているような有機溶媒を存在させることは、好ましくない。有機溶媒、特に非重合性脂肪族炭化水素等を存在させると、最終的に得られる粒子の形状がお椀型でなく扁平なものになってしまう。塩基処理時に、重合性単量体を存在させてもよい。単量体としては、通常、酸性基を含まない単量体を使用する。その量は、前記重合体粒子を製造する際に仕込んだ全単量体の100重量部に対して、通常、1~20重量部、好ましくは2~10重量部である。

【0028】酸処理

塩基処理した重合体水性分散液を、所望ならば、酸で処理してそのpHを7未満にすることができる。これにより、粒子径やポイド径を大きくすることができる。ここで使用する酸は、特に限定されず、その具体例としては、塩酸、硫酸等の鉱酸；酢酸、マロン酸等の有機酸を挙げることができる。また、酸性基含有単量体を使用することができる。酸性基含有単量体を使用する場合は、核重合体、芯重合体、中間層重合体及び外層重合体の合成に使用した単量体合計100重量部に対して、通常、0.01~40重量部、好ましくは0.05~20重量部、更に好ましくは0.2~10重量部の範囲で使用する。また、酸処理工程において、酸性基含有単量体と共に、これと共重合可能な単量体を共存させてもよい。この場合に、これらの単量体は、後述する最外層重合体形成のための単量体の一部を構成する。酸性基含有単量体は、最外層用単量体合計100重量部に対して、通常、0.1~20重量部、好ましくは0.5~10重量部の範囲で使用する。酸処理工程における処理温度、処理時間等は、塩基処理の条件とほぼ同様である。酸の添加により水性分散液の安定性が低下することがあるが、これを防ぐために、酸を添加する前に、アニオン界面活性剤や非イオン界面活性剤を単独で又は併用して添加してもよい。

【0029】最外層重合体の形成

塩基処理の後、又は更に酸処理を行った後、所望により、重合体粒子の存在下に芳香族ビニル単量体を単独で又は芳香族ビニル単量体90重量%以上及びこれと共重合可能な単量体、好ましくは酸性基含有単量体10重量%以下とからなる単量体混合物を重合することによって、外層重合体の外周に最外層重合体を形成することができる。なお、前述のように、酸性基含有単量体は、酸処理の工程で添加しておくことが可能である。外層重合体まで形成した重合体粒子と最外層重合体との重量比率（外層重合体までの重合体/最外層重合体）は、通常、100/10~50/100、好ましくは100/25~100/100である。所望により、最外層重合体形成用単量体の一部として、少割合の架橋性単量体を用いることができる。

【0030】乾燥

上述のように、塩基処理工程を終了した段階で少なくとも一つのポイドを有する中空重合体粒子が形成される。但し、この段階では重合体粒子中のポイドは、水性媒体で充填されている。この重合体粒子の水性分散液を乾燥することによって、お椀型形状を有する重合体粒子を得ることができる。乾燥の進行に伴い、内部の水性媒体が揮散すると共に、中空重合体粒子の外殻が内側に折り返されるように陥没して粒子全体がお椀型形状になると考えられる。即ち、乾燥の進行に伴い、陥没の度合いが増し、中空部分が次第に小さくなり、最終的には、中空部分の小さい又は中空部分のないお椀型重合体粒子となる。乾燥は、水性分散液をスプレー乾燥等の方法によって直接乾燥するか、又は通常のラテックス凝固法により凝固して中空重合体粒子を分離した後、常法に従って乾燥する。比較的急速に乾燥することによって中空部分のない（密実な）お椀型重合体粒子を得ることができる。スプレー乾燥によれば、直接、中空部分のない（密実な）お椀型重合体粒子を得ることができる。

【0031】本発明の多層塗工紙は、原紙に直接塗工した塗工層（以下、アンダー層ということがある。）又はアンダー層上に形成された塗工層（以下、中間層ということがある。）上に、中空粒子又はお椀型重合体粒子、顔料及び接着剤を含有してなるトップ層を形成することにより得られる。トップ層の形成は、アンダー層又は中間層上に、中空粒子又はお椀型重合体粒子、顔料及び接着剤を含有してなるトップ層塗工用組成物を塗布することにより行う。また、トップ層は、アンダー層上又は中間層上に、乾燥時にお椀型重合体粒子を与える重合体粒子（以下、「前駆体粒子」ということがある。）の水性分散液、顔料及び接着剤を含有してなるトップ層塗工用組成物を塗布することによっても形成することができる。

【0032】トップ層として中空粒子を含有する塗工層を設けることによって、耐ブリストア性等が改善される機構は、明らかではないが、印刷乾燥工程において、高温下で中空粒子が変形し、透気孔が形成されて水蒸気透過性が高められるのではないかと推測される。

【0033】また、お椀型粒子を用いる場合は、塗工紙の透気度が高いことから判断して、塗工層形成時に既にお椀型粒子の形状に起因する透気孔が形成されていて、このため水蒸気透過性が高いのではないかと推測される。

【0034】トップ層形成のための塗工用組成物に用いられる接着剤としては、特に制限はなく、従来、紙塗工に使用されているものを使用することができる。このような接着剤の具体例としては、ゼラチン、カゼイン、澱粉誘導体、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ヒドロキシセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、エチレン-アクリル酸アルカリ塩共重合体、エチ

レンー無水マレイン酸アルカリ塩共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、スチレンーマレイン酸共重合体、スチレンーブタジエン系共重合体、アクリル酸エステル樹脂、アクリル酸エステルー酢酸ビニル共重合体、アクリル酸アミドーアクリル酸エステルー酢酸ビニル三元共重合体等の如き天然あるいは合成の接着剤又はラテックス等が挙げられる。これらの接着剤は必要に応じて、二種類以上を組み合わせて使用することもできる。

【0035】本発明においては、上記接着剤のうち、スチレンーブタジエン系共重合体ラテックス、中でもカルボキシ変性スチレンーブタジエン系共重合体ラテックス、とりわけ、共役ジエン単量体、芳香族ビニル単量体、 α 、 β -不飽和カルボン酸単量体及び必要に応じてこれらと共重合可能な単量体を共重合して得られる共重合体ラテックスが好適に用いられる。用いる各単量体の量は、特に限定されないが、全単量体100重量部のうち、共役ジエン単量体が15~70重量%、好ましくは20~65重量%、芳香族ビニル単量体が5~65重量%、好ましくは10~60重量%、 α 、 β -不飽和カルボン酸単量体が0.2~10重量%、好ましくは1~6重量%及びこれらと共重合可能な単量体が0~79.8重量%、好ましくは0~69重量%である。これらの範囲外では、接着強度、着肉性等の塗工紙物性が低下することがある。

【0036】上記共重合体ラテックスは、それを構成する共重合体のテトラヒドロフラン不溶分含有量が15~85重量%、好ましくは20~60重量%である。15重量%未満では塗工紙の接着強度が低くなり、逆に85重量%を超えると塗工紙の耐ブリストア性が低下する。

【0037】また、上記共重合体ラテックスの平均粒子径は、通常、60~200nm、好ましくは70~180nmである。この範囲外では、塗工紙のドライピック強度とウェットピック強度とのバランスが悪くなる。

【0038】本発明において、トップ層形成のための塗工用組成物に用いられる顔料としては、紙塗工用として一般に用いられている粉粒状物質であれば、無機顔料、有機顔料のいずれをも使用することができる。その具体例としては、カオリン、雲母、硫酸バリウム、酸化チタン、重質および軽質炭酸カルシウム、クレイ、サチンホワイト等の鉱物性顔料；タルク、永久白、黄土カーボンブラック、アルミニウム粉末等の顔料物質；ポリエチレン、ポリスチレン、エチレンー酢酸ビニル共重合体、尿素ホルムアルデヒド樹脂等のプラスチックピグメント、バインダーピグメント等の有機顔料を挙げるができる。

【0039】トップ層形成のための塗工用組成物においては、顔料100重量部に対して、接着剤が固形分換算で、通常、5~30重量部、好ましくは7~20重量部使用される。また、中空粒子もしくはお椀型重合体粒子又はこれらの前駆体粒子の使用量は、0.3~60重量

部、好ましくは1~30重量部である。なお、前駆体粒子の場合は、それが含有する水性媒体の重量を除いて使用量を計算する。使用量が上記下限未満では耐ブリストア性改善の効果が低く、上記上限を超えて使用すると、塗工作業性の面から塗料濃度を低くする必要があるため、塗工後の乾燥条件次第では残存水分率が高くなり、却って耐ブリストア性を低下させてしまう結果となる。

【0040】また、トップ層形成のための塗工用組成物には、必要に応じ、耐水性向上剤、耐水化反応促進剤、顔料分散剤、粘度調節剤、消泡剤、潤滑剤、着色顔料、蛍光染料、pH調節剤等の各種助剤を適宜使用することができる。これらの助剤の種類は、特に限定されない。また、これらの助剤の使用量、添加方法等は、本発明の目的を損なわない限りにおいて、任意に選択することができる。

【0041】トップ層形成のための塗工用組成物の固形分濃度は、20~70重量%、好ましくは30~65重量%である。固形分濃度が70重量%を超えると、塗工組成物の流動性が低下して塗工量の調整が困難となる。また、固形分濃度が20重量%未満では、塗工時にミストが発生したり、塗工紙が乾燥不足となるといった問題が生じる。トップ層の塗工量は、片面乾燥重量で、通常、3~30g/m²、好ましくは5~20g/m²である。

【0042】本発明の多層塗工紙のアンダー層は、顔料及び接着剤を含有してなる塗工用組成物を、原紙に直接塗工することにより形成される。アンダー層形成のための塗工用組成物に用いられる顔料及び接着剤としては、特に制限はなく、トップ層に使用するものとして例示したもののから選んで使用することができる。顔料及び接着剤の配合量は、トップ層用の塗工組成物と同様の範囲である。

【0043】アンダー層形成のための塗工用組成物の固形分濃度は、20~70重量%、好ましくは30~65重量%である。固形分濃度が70重量%を超えると、塗工組成物の流動性が低下して塗工量の調整が困難となる。また、固形分濃度が20%未満では、塗工時にミストが発生したり、塗工紙が乾燥不足となるといった問題が生じる。アンダー層の塗工量は、特に限定されず、片面乾燥重量で、通常、0.5~15g/m²である。

【0044】アンダー層形成のための塗工用組成物は、中空粒子を含んでいないことが必要である。アンダー層が中空粒子を含んでいると、アンダー層表面の平滑性が高くなりすぎて、この上に形成する塗工層の塗工量の制御が難しいばかりでなく、ストリークが発生しやすくなる。

【0045】アンダー層形成のための塗工用組成物には、また、必要に応じて、トップ層の場合と同様に、各種の助剤を配合して用いることができる。

【0046】本発明においては、トップ層及びアンダー

層の間に、更に一又は二以上の塗工層（中間層）を設けることができる。中間層は、顔料、接着剤及び必要に応じて用いる助剤を含有してなる塗工用組成物を、アンダー層上に、塗布することにより形成される。顔料、接着剤及び各種助剤は、トップ層又はアンダー層に使用するものとして例示したものから選んで使用することができる。中間層塗工用組成物において、顔料及び接着剤の配合量は、トップ層又はアンダー層形成用の塗工組成物と同様の範囲である。中間層形成のための塗工用組成物の固形分濃度は、特に限定されないが、通常、20～70重量%、好ましくは30～65重量%である。中間層の塗工量は、特に限定されず、トップ層及びアンダー層の塗工量を勘案して決定すればよい。

【0047】本発明においては、中間層にお椀型重合体粒子を含有させることができる。中間層にお椀型重合体粒子を含有させることにより、耐ブリストア性を更に向上させることができる。中間層に含有させるお椀型重合体粒子は、トップ層に使用するものと同等でよく、また、その配合量も、トップ層と同様の範囲でよい。

【0048】本発明において、各塗工層の形成に用いる塗工用組成物の調製方法は、特に限定されないが、一般的には、分散機にお椀型重合体粒子又はその前駆体粒子、顔料、接着剤並びに必要に応じて使用する助剤及び水を投入して分散させる。

【0049】本発明の多層塗工紙の製造に使用する原紙の坪量は、特に限定されないが、通常、20～200g/m²、好ましくは30～160g/m²である。

【0050】本発明において、各塗工層の形成には、通常の塗工方式を用いればよく、例えば、各種ブレードコーター、ロール転写コーター、エアナイフコーター、バーコーター、ロッドブレードコーター、ショートドウェルコーター、カーテンコーター、ダイコーター等、従来公知の塗工方式を用いて原紙上に塗工することができる。これらの内、エアナイフコーター、ブレードコーター、カーテンコーター、ビルブレードコーター等の高速塗工に適した塗工方式を用いることが好ましい。

【0051】本発明の多層塗工紙の製造においては、塗工層形成後、これを乾燥する。複数の塗工層を形成する場合、通常は、各塗工層の形成後、当該塗工層を乾燥してから、次の塗工層を形成する。乾燥方法としては、特に限定されず、蒸気乾燥、熱風乾燥、電気ヒーター乾燥等の方法を適宜採用することができる。乾燥温度、乾燥時間は、塗工速度等によって異なるが、通常、80～180℃で、0.03～10秒程度である。

【0052】トップ層を形成した多層塗工紙は従来と同様の方法によって乾燥され、巻取られた後、カレンダー処理を経て仕上げられる。カレンダー処理をする際の装置は特に限定されるものではなく、スーパーカレンダー、グロスカレンダー、ソフトカレンダー等の各種カレンダー装置により処理される。カレンダーの条件は、特

に限定されず、通常、30～200℃、線圧50～200kg/cm²である。

【0053】発明の実施の形態を以下にまとめる。

(1) 顔料及び接着剤を主成分とする塗工層を少なくとも2層以上有するオフセット輪転印刷用多層塗工紙であって、トップ塗工層が中空粒子又はお椀型重合体粒子を含有することを特徴とするオフセット輪転印刷用多層塗工紙。

(2) 顔料及び接着剤を主成分とする塗工層を少なくとも2層以上有するオフセット輪転印刷用多層塗工紙であって、トップ塗工層が中空粒子を含有することを特徴とするオフセット輪転印刷用多層塗工紙。

(3) 中空粒子が有機中空粒子である(2)の多層塗工紙。

(4) 有機中空粒子が、熱可塑性樹脂を殻とするものである(1)～(3)の多層塗工紙。

(5) 有機中空粒子が、ポリスチレン系重合体/ポリ(メタ)アクリル酸エステル系重合体が多層構造を形成している中空粒子である(1)～(4)の多層塗工紙。

(6) 中空粒子の空隙率が10%以上、好ましくは30%以上である(1)～(5)の多層塗工紙。

(7) 中空粒子の外径が0.1μm以上、好ましくは0.4μmである(1)～(6)の多層塗工紙。

【0054】(8) 顔料及び接着剤を主成分とする塗工層を少なくとも2層以上有するオフセット輪転印刷用多層塗工紙であって、トップ塗工層がお椀型重合体粒子を含有することを特徴とするオフセット輪転印刷用多層塗工紙。

(9) お椀型重合体粒子の平均最大直径が0.3～5μm、より好ましくは0.5～3μmである(8)の多層塗工紙。

(10) お椀型重合体粒子の平均最大直径に対する開口部の平均直径の比率が、25～100%、好ましくは60～100%である(8)～(9)の多層塗工紙。

(11) お椀型重合体粒子の厚み(肉厚)が、平均最大直径の1～90%、好ましくは2～50%、更に好ましくは3～20%である(8)～(10)の多層塗工紙。

(12) お椀型重合体粒子が、(ア) 酸性基含有単量体30～65重量%及びこれと共重合可能な単量体との単量体70～35重量%との単量体混合物を共重合することによって核重合体粒子を調製し、(イ) 上記核重合体粒子の存在下に、酸性基含有単量体10～35重量%及びこれと共重合可能な単量体90～65重量%との単量体混合物を共重合することによって、実質的に上記核重合体粒子を包囲する芯重合体を形成し(但し、ここで芯重合体粒子中における酸性基含有単量体の含有比率は、核重合体中における酸性基含有単量体の含有比率と等しいか、又は、より小さい)、(ウ) 上記核/芯重合体粒子の存在下に、酸性基含有単量体1～12量%及

びこれと共重合可能な単量体99～88重量%との単量体混合物を共重合することによって、実質的に上記重合体粒子を包囲する少なくとも1層の中間層重合体を形成し、(エ) 上記重合体粒子を包囲する中間層重合体が形成された重合体粒子の存在下に、芳香族ビニル単量体を単独で、又は酸性基含有単量体0.5重量%以下及びこれと共重合可能な芳香族ビニル単量体99.5重量%以上とからなる単量体混合物を共重合することによって、実質的に上記中間層重合体を包囲する多層重合体を形成し、(オ) 得られた少なくとも4層構造を有する重合体粒子を含有する水性分散液に塩基を添加して該分散液のpHを7以上とし、(カ) 次いで、所望により、この分散液のpHを7未満としたうえ、この分散液に芳香族ビニル単量体を単独で、又は芳香族ビニル単量体90重量%以上及びこれと共重合可能な単量体10重量%以下とからなる単量体混合物を添加して、前記少なくとも4層構造を有する重合体粒子の存在下に、重合することによって外層重合体の周囲に最外層重合体を形成し、(キ) このようにして得られた多層構造を有する重合体粒子の水性分散液を凝固し、乾燥することによって得られたものである、(8)～(11)の多層塗工紙。

(13) 乾燥がスプレー乾燥によって行われるものである(12)の多層塗工紙。

【0055】(14) 顔料及び接着剤を主成分とする塗工層を少なくとも2層以上有するオフセット輪転印刷用多層塗工紙であって、トップ塗工層が、乾燥時にお椀型重合体粒子を与える重合体粒子(「前駆体粒子」)の水性分散液、顔料及び接着剤を含有してなるトップ層塗工用組成物を塗布することによって形成されたものであることを特徴とするオフセット輪転印刷用多層塗工紙。

(15) 前駆体粒子の水性分散液が、上記(ア)～(カ)の工程によって得られた多層構造を有する重合体粒子の水性分散液である(14)の多層塗工紙。

(16) 各工程で使用される酸性基含有単量体が二価カルボン酸又は二価カルボン酸モノエステル、より好ましくはメタクリル酸である(12)～(15)の多層塗工紙。

(17) 各工程で使用される芳香族ビニル単量体がスチレンである(12)～(16)の多層塗工紙。

(18) 多層塗工紙が、トップ塗工層およびアンダー塗工層の間に中間層を有するものである(1)～(17)の多層塗工紙。

(19) 中間層が中空粒子又はお椀型重合体粒子を含有するものである(18)の多層塗工紙。

(20) 塗工層に含有される中空粒子又はお椀型重合体粒子の量が顔料100重量部に対して、0.3～60重量部、好ましくは1～30重量部である(1)～(19)の多層塗工紙。

(21) 塗工層に含有される接着剤が、スチレンーブ

タジエン系共重合体ラテックスである(1)～(20)の多層塗工紙。

(22) 塗工層に含有される接着剤が、共役ジエン単量体15～70重量%、芳香族ビニル単量体5～65重量%、 α 、 β -不飽和カルボン酸単量体0.2～10重量%及び必要に応じてこれらと共重合可能な単量体0～79.8重量%を共重合して得られる共重合体ラテックスである(21)の多層塗工紙。

【0056】

10 【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。本実施例中の部及び%は、特に断りのない限り、重量基準である。なお、ラテックスの重量は、固形分換算である。また、実施例中の各種測定値は以下の方法によって得られたものである。

【0057】(ラテックス特性)

① テトラヒドロフラン不溶分含有量

ラテックス適量をガラス板上に流延し、風乾によって約0.3mmの厚さのフィルムを作成する。フィルム約0.25gを切り取り、約1mm角の細片に裁断した後、精秤して80メッシュのステンレス製金網で作成した筺に入れ、この筺をテトラヒドロフラン100ccを入れた200ccビーカーに浸漬して室温で48時間静置した。その後、筺を取り出し、室温で12時間放置した後、100℃の真空乾燥機中で1時間乾燥した。室温に戻した後、精秤して筺中に残存するテトラヒドロフラン不溶分含有量の重量を求め、試料フィルム重量に対する百分率で示した。

【0058】(塗工紙の評価)

30 ① 塗工紙の作成

片面についての乾燥後塗工量が16～17g/m²となるように片面又は両面を塗工した後、100℃の熱風乾燥機で12秒間乾燥して得る。

【0059】② ドライピック強度

塗工紙にR1テスト型(石川島播磨重工業社製)を用いて、印刷インク(タック値18)を4回重ね刷りした後、紙面の剥がれ(ピッキング)状態を観察し5点法で評価した。点数の高いほうがドライピック強度が高い。

40 【0060】③ 白紙光沢度

塗工紙について、JIS-P8142に従い、グロスメーター(村上色彩技術研究所製、GM-26D)を用いて、入射角75度、反射角75度で測定した(単位:%)。数値が高い方が、光沢度が優れている。

【0061】④ 重色印刷光沢度

R1テスト型(石川島播磨重工業社製)を使用して、塗工紙にシアンインク(東洋インキ社製、ハイエコーアイ)をベタ刷りし、次いでイエローインク(東洋インキ社製、ハイエコーイエロー)をベタ刷りする。これを25℃、相対湿度65%の雰囲気下に24時放置した

後、入射角60度、反射角60度で光沢を測定した(単位:%)。数値が高い方が、光沢度が優れている。

【0062】⑤耐プリスター性

R1印刷試験機(石川島播磨重工業社製)を用いて塗工紙の両面に印刷インク(大日本インキ社製Webb Zett黄)0.3ccをベタ刷りした。この印刷された塗工紙を25℃、相対湿度65%の雰囲気下に24時間放置してその水分率を約6%に調湿した後、適当な大きさに裁断する。これを160℃~240℃の範囲で5℃刻みに温度を設定した複数のシリコンオイルバス中に浸漬し、プリスターが発生する最低温度を記録し、また、プリスターの発生度合いを5点法で判定した。プリスター発生温度が高いほど、耐プリスター性が高い。また、点数の高いものほど耐プリスター性が高い。

【0063】なお、以下の実施例等を使用した中空粒子(イ)は、粒径1μm、空隙率55%のポリ(スチレン/メタ)アクリル酸エステル系共重合体粒子、中空粒子(ロ)は、粒径1μm、空隙率5%のポリ(スチレン/メタ)アクリル酸エステル系共重合体粒子である。

【0064】(お椀型粒子の製造例1)メチルメタクリレート(MMA)60%、ブチルアクリレート(BA)5%及びメタクリル酸(MAA)35%からなる、核重合体形成用の単量体混合物(M1)1部、乳化剤ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(DBS)0.005部並びにイオン交換水0.8部を攪拌下に混合してエマルジョン(E1)を調製した。

【0065】別に、MMA70%、BA10%及びMAA20%からなる、芯重合体形成用の単量体混合物(M2)10部、DBS0.05部並びにイオン交換水8部を攪拌下に混合してエマルジョン(E2)を調製した。また、MMA78%、BA16%及びMAA6%からなる、中間層重合体形成用の単量体混合物(M3)25部、DBS0.1部並びにイオン交換水35部を攪拌下に混合してエマルジョン(E3)を調製した。

【0066】更に、スチレン(ST)36.9部、DBS0.3部及びイオン交換水16部を攪拌下に混合して外層重合体形成用のエマルジョン(E4)を調製した。また、スチレン(ST)96.9%及びMAA3.1%からなる単量体混合物(M5)38.1部、DBS0.3部及びイオン交換水16部を攪拌下に混合して外層重合体形成用のエマルジョン(E5)を調製した。

【0067】攪拌装置、還流冷却管、温度計及び分液ロートを取り付けた反応器に、イオン交換水2.8部、粒子径35nm、固形分濃度12%のシード用アクリレート系ラテックス0.04部を仕込み、80℃まで昇温した。次いで、過硫酸カリウム(KPS)3%水溶液0.17部を分液ロートより添加し、エマルジョン(E1)を4時間掛けて連続的に添加し、その後更に1時間重合して核重合体エマルジョンを得た。単量体混合物(M

1)の重合転化率は99%であった。

【0068】次いで、イオン交換水28部、KPS3%水溶液1.7部を添加した後、エマルジョン(E2)を上記反応器に3時間掛けて連続的に添加した。添加後、更に2時間重合して芯層重合体を形成した。単量体混合物(M2)の重合転化率は99%であった。次いで、イオン交換水240部、KPS3%水溶液6.7部を添加した後、エマルジョン(E3)を上記反応器に4時間掛けて連続的に添加した。添加後、更に2時間重合して中間層重合体を形成した。単量体混合物(M3)の重合転化率は99%であった。

【0069】更に、85℃に昇温し、KPS3%水溶液6.7部を添加した後、エマルジョン(E4)を上記反応器に1.5時間掛けて連続的に添加した。添加後、更に1時間重合して外層重合体を形成した。STの重合転化率は99%であった。上記で得た重合体粒子を含有するラテックスに、水酸化ナトリウム10%水溶液9部を分液ロートから滴下し、その後30分間、85℃に加熱を続けて塩基処理を行った。この段階でラテックスの一部を採取し、室温でラテックスのpHを測定したところ、8.7であった。

【0070】次に、KPS3%水溶液10部を添加し、次いでエマルジョン(E5)を上記反応器に1.5時間掛けて連続的に添加した。添加後、更に2時間重合して最外層重合体が形成された重合体粒子を含有するラテックスを得た。単量体混合物(M5)の重合転化率は99%であった。次に、上記重合体粒子を含有するラテックスを入り口温度160℃、出口温度60℃のスプレー乾燥機で乾燥して、重合体粒子を得た。

【0071】得られた重合体粒子の形状を走査型電子顕微鏡写真(SEM)で観察したところ、平均最大直径890nmの球状粒子の一部が凹面部を形成しているお椀型粒子であり、凹面部の開口部の平均直径は690nm、粒子の平均厚みは、50nmであった。これをお椀型粒子(ハ)とする。

【0072】(お椀型粒子の製造例2)シード用アクリレート系ラテックスの使用量を0.0048部とし、核重合体形成用単量体混合物(M1)の使用量を0.12部とし、芯重合体形成用単量体混合物(M2)の組成をMMA60%、BA10%及びMAA30%とし、その使用量を3部としたほかは、お椀型粒子の製造例1と同様に、重合体粒子を形成した。得られた重合体粒子の形状を走査型電子顕微鏡写真(SEM)で観察したところ、平均最大直径1390nmの球状粒子の一部が凹面部を形成しているお椀型粒子であり、凹面部の開口部の平均直径は1100nm、粒子の平均厚みは、180nmであった。これをお椀型粒子(ニ)とする。

【0073】(アンダー層塗工用組成物)2級カオリン(ウルトラコート、Engelhard社製)20部、湿式重質炭酸カルシウム(カービタル60、ECC1社

製) 80部、ポリアクリル酸系分散剤(アロンT-40、東亜合成化学社製) 0.05部、燐酸エステル化澱粉(MS-4600、日本食品化工社製) 7部、カルボキシル変性スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス

(ゲル含有量: 40重量%、ニポールLX407G、日本ゼオン社製) 7部及び水酸化ナトリウム0.1部を混合、攪拌して、固形分濃度58%のアンダー層塗工用組成物(A)を得た。

【0074】カルボキシル変性スチレン-ブタジエンラテックスをゲル含量が65%のものに変えたほかは同様にして、固形分濃度58%のアンダー層塗工用組成物

(B)を得た。

【0075】また、中空粒子(イ)を3部使用するほかは、組成物(A)の調製と同様にして固形分濃度58%のアンダー層塗工用組成物(C)を得た。

【0076】(トップ層塗工用組成物) 1級カオリン(ウルトラホワイト90、Engelhard社製) 50部、2級カオリン(ウルトラコート、Engelhard社製) 20部、湿式重質炭酸カルシウム(カービタル90、ECC社製) 30部、表1に示す種類及び量の中空粒子、市販リン酸エステル化澱粉(MS-4600) 4部、カルボキシル変性スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス(ゲル含有量: 40重量%、ニポールLX407G、日本ゼオン社製) 11部、水酸化ナトリウム*

*ム0.2部及びポリアクリル酸系分散剤(アロンT-40、東亜合成化学社製) 0.15部を混合、攪拌して、固形分濃度60%のトップ層塗工用組成物(a)~

(g)を得た。但し、(g)は、表に示すように中空粒子を使用していない例(比較例)である。

【0077】また、中空粒子に代えて表2に示す量の回転型重合体粒子(h)又は(ii)を使用するほかは、組成物(a)の調製と同様にして固形分濃度58%のトップ層塗工用組成物(h)~(n)を得た。

【0078】(多層塗工紙の作成)表1及び表2に示すアンダー層塗工用組成物とトップ層塗工用組成物との組み合わせで、坪量65g/m²(絶乾)の原紙上に、アンダー層塗工用組成物を乾燥後重量で片面7g/m²の塗工量となるように両面に塗工し、乾燥した後、その上にトップ層塗工用組成物を乾燥後重量で片面9g/m²となるように(つまり、塗工量は、合計で片面16g/m²となる。)両面塗工し、乾燥して多層塗工紙を得た。得られた多層塗工紙を、70℃、処理速度20m/分、線圧100kg/cmでスーパーカレンダー処理した。

【0079】これらの多層塗工紙について、各種特性を評価した結果を表1及び表2に示す。

【0080】

【表1】

	実 施 例							比 較 例	
	1	2	3	4	5	6	7	1	2
トップ層塗工用組成物	a	b	c	d	e	d	f	g	g
中空粒子(イ)(部)	0.5	1	3	5	10	5	-	-	-
中空粒子(ロ)(部)	-	-	-	-	-	-	5	-	-
アンダー層塗工用組成物	A	A	A	A	A	B	A	A	C
ラテックスゲル量(%)	40	40	40	40	40	65	40	40	40
中空粒子(イ)(部)	-	-	-	-	-	-	-	-	3
塗工紙特性									
ドライ強度	4.0	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.0	3.5
白紙光沢(%)	68	70	72	74	79	74	68	66	66
重色印刷光沢(%)	66	68	70	75	80	78	66	64	63
耐ブリスト性	3.5	4.0	4.0	4.5	5.0	4.0	3.5	3.0	3.5
ブリスト発生温度(℃)	190	200	220	230	240	220	200	175	180

【0081】

【表2】

	実 施 例						
	8	9	10	11	12	13	14
トップ層塗工用組成物	h	i	j	k	l	m	n
お椀型粒子（ハ）（部）	0.5	2	4	6	12	20	-
お椀型粒子（ニ）（部）	-	-	-	-	-	-	6
アンダー層塗工用組成物	A	A	A	A	A	A	A
ラテックスゲル量（％）	40	40	40	40	40	40	40
お椀型粒子（ハ）（部）	-	-	-	-	-	-	-
塗工紙特性							
ドライ強度	4.0	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
白紙光沢（％）	69	71	73	75	80	88	77
重色印刷光沢（％）	66	69	72	76	81	99	77
耐ブリスター性	3.5	4.0	4.0	5.0	5.0	発生せず	5.0
ブリスター発生温度（℃）	190	210	225	235	240	> 240	240

【0082】表1及び表2に示す結果から、中空粒子又はお椀型重合体粒子を含有する層をトップ層として形成した多層塗工紙は、ドライ強度、白紙光沢、重色印刷光沢及び耐ブリスター性に優れている。これに対して、中空粒子又はお椀型重合体粒子をトップ層にもアンダー層にも含有しない多層塗工紙（比較例1）及び中空粒子を含有する層をアンダー層として形成した多層塗工紙（比較例2）は、これらの特性において、本発明の多層塗工紙よりも劣っていることがわかる。

【0083】

【発明の効果】本発明によれば、2層以上の塗工層を有する多層塗工紙において、中空粒子又はお椀型重合体粒子を含有する塗工層をトップ層として形成することにより、ドライ強度、白紙光沢、重色印刷光沢及び耐ブリスター性のバランスに優れた多層塗工紙を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

本発明に使用するお椀型重合体粒子の開口面に垂直で球状中空重合体粒子の中心を通る断面を示す。

【図1】

